





Process for obtaining raw materials in granular form, raw material in granular form and their use in cosmetics, haircare, veterinary or pharmaceutical fields






Patent number: EP0689867
Publication date: 1996-01-03
Inventor: GURFEIN VERONIQUE (FR); ZAFFRAN CHRISTIAN (FR); LAPOIRIE ERIC (FR)
Applicant: OREAL (FR)
Classification:
- **international:** B01J2/02; A61J3/02; A61K9/16; C09B67/00
- **european:** A61K8/04H; A61K9/16P4; A61Q5/10; B01J2/02; C09B67/00P11D
Application number: EP19950401266 19950531
Priority number(s): FR19940006843 19940603

Is also enclosed

Also published as:

 US5611973 (A1)
 JP8080429 (A)
 FR2720645 (A1)
 EP0689867 (B1)

Cited documents:

 US3928566
 WO9013285
 EP0150158
 JP58056669
 JP1146901

Report a data error here

Abstract of EP0689867

Raw materials (I) in the form of anhydrous, microporous grains, of a calibrated size, a regular shape and surface are prepared as follows: (a) obtaining (I) as a dispersion or soln. in one or more solvents which are capable of being freeze-dried and are of appropriate viscosity for the mechanical formation of calibrated drops; (b) mechanically forming calibrated drops; (c) freezing the drops, and (d) freeze-drying to give granular (I).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 689 867 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
03.01.1996 Bulletin 1996/01

(51) Int Cl.⁶: **B01J 2/02, A61J 3/02,
A61K 9/16, C09B 67/00**

(21) Numéro de dépôt: **95401266.2**

(22) Date de dépôt: **31.05.1995**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorité: **03.06.1994 FR 9406843**

(71) Demandeur: **L'OREAL
F-75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Gurfein, Véronique
F-92350 Le Plessis Robinson (FR)**
• **Zaffran, Christian
F-78310 Elancourt (FR)**
• **Lapoirie, Eric
F-93250 Villemonble (FR)**

(74) Mandataire: **Casalonga, Axel
D-80469 München (DE)**

(54) **Procédé d'obtention d'une matière première sous forme de granulés, matière première sous forme de granulés et utilisation d'une telle matière première dans le domaine cosmétique, capillaire, vétérinaire ou pharmaceutique**

(57) Procédé d'obtention d'une matière première sous forme de granulés à l'état anhydre, microporeux, ayant une forme et une surface régulières et de taille calibrée.

Le procédé consiste à :

(a) obtenir une dispersion ou une solution dans un solvant ou un mélange de solvants apte à la lyophilisation d'une matière première en poudre, ladite dispersion ou solution ayant une viscosité permettant de former mécaniquement des gouttes calibrées;

(b) former mécaniquement, à partir de ladite dispersion ou solution, des gouttes calibrées;

(c) congeler les gouttes formées à l'étape (b) pour obtenir des gouttes congelées; et

(d) lyophiliser les gouttes congelées obtenues à l'étape (c) pour obtenir des granulés anhydres, microporeux, ayant une forme et une surface régulières et de taille calibrée, de la matière première.

EP 0 689 867 A1

Description

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'une matière première anhydre sous forme de granulés, microporeux, et une matière première anhydre sous forme de granulés, microporeux.

L'invention concerne également l'utilisation de granulés anhydres de matière première dans le domaine cosmétique, capillaire, vétérinaire ou pharmaceutique.

Les matières premières sous forme pulvérulente (poudre), telles que les matières colorantes, présentent divers inconvénients liés au manque d'uniformité granulométrique de ces poudres. Un inconvénient majeur de cette non-uniformité granulométrique des matières premières en poudre est la présence de quantités parfois importantes de particules très fines qui entraînent très fréquemment des problèmes de sécurité et d'hygiène du fait du risque de pollution atmosphérique par ces très fines particules et de leur dépôt sur les murs des ateliers.

C'est le cas notamment des matières premières toxiques, ou des colorants tels que ceux utilisés en cosmétique pour la teinture des cheveux et de la peau (maquillage).

De plus, ces matières premières pulvérulentes s'écoulent généralement difficilement, ce qui rend leur manipulation malaisée et en particulier leur pesée lors d'utilisations ultérieures.

Enfin, ces matières premières pulvérulentes nécessitent souvent un temps de dissolution relativement long lorsqu'elles sont utilisées pour la fabrication de solutions finales.

En conséquence, il serait souhaitable d'obtenir des matières premières, telles que des matières colorantes, sous forme de granulés, c'est-à-dire d'agglomérats de grains de poudre ayant une forme et une surface régulières et de taille calibrée. Ces granulés, moins volatils que les particules de poudre, présentent un risque notablement diminué de pollution atmosphérique, et par conséquent d'intoxication par inhalation par les voies respiratoires, dans le cas de matières premières toxiques.

De plus, lorsque la matière première se trouve sous forme de granulés ayant une forme et une surface régulières et une taille calibrée, elle peut être aisément manipulée notamment par une facilité d'écoulement, et en particulier il est facile d'en effectuer la pesée, automatique précise pour les utilisations ultérieures.

Enfin, en réalisant des granulés ayant une microporosité élevée, on obtient une matière première qui est plus facilement solubilisée qu'une matière première sous forme de poudre.

La lyophilisation est une technique connue d'obtention de produits anhydres qui comprend la dessiccation par sublimation d'un produit préalablement solidifié par congélation. Cette lyophilisation est utilisée pour la fabrication de produits pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires ou vétérinaires sous forme pulvérulente.

La demande de brevet japonais publiée JP 87 305 829 décrit la préparation d'une poudre de chitosane par

dissolution de chitosane dans un acide, mise en suspension, congélation et lyophilisation pour obtenir des granulés de chitosane. Un tel procédé ne permet pas d'obtenir des granulés de surface régulière et de taille homogène.

La demande de brevet japonais publiée JP 81 152 449 décrit un procédé de production de poudre fine qui consiste à dissoudre une substance de support dans un solvant alcoolique, à pulvériser la solution dans une atmosphère à une température inférieure à - 40°C pour obtenir de fins granulés congelés et à sécher les granulés sous vide en les conservant à l'état congelé. Du fait que les granulés sont formés par pulvérisation au moyen d'un gaz propulseur, l'écoulement obtenu se trouve sous forme d'un filet plus ou moins continu, et il n'est pas possible d'obtenir des granulés congelés de dimension homogène.

La présente invention a donc pour objet un procédé d'obtention d'une matière première, et en particulier de matières colorantes, sous forme de granulés anhydres ayant une forme et une surface régulières et une taille calibrée.

La présente invention a également pour objet un procédé tel que défini ci-dessus qui fournit des granulés ayant une cohésion suffisante pour leurs utilisations ultérieures.

La présente invention a aussi pour objet un procédé tel que défini ci-dessus qui fournit des granulés ayant une structure microporeuse facilitant la mise en solution ultérieure du produit.

La présente invention a encore pour objet une matière première, telle qu'une matière colorante, sous forme de granulés anhydres de forme et de surface régulières et de dimension calibrée, ayant une porosité élevée et présentant ainsi une meilleure solubilisation que les poudres.

Enfin, la présente invention a pour objet l'utilisation d'une matière première sous forme de granulés anhydres dans le domaine cosmétique, capillaire, vétérinaire ou pharmaceutique.

Selon l'invention, on a mis au point un procédé d'obtention d'une matière première sous forme de granulés anhydres, microporeux, de forme et surface régulières et de taille calibrée qui consiste à :

a) obtenir une dispersion ou une solution dans un solvant ou un mélange de solvants apte à être lyophilisable, d'une matière première en poudre, ladite dispersion ayant une viscosité permettant de former mécaniquement des gouttes calibrées;

b) former mécaniquement, à partir de ladite dispersion ou solution, des gouttes calibrées;

c) congeler les gouttes formées à l'étape (c) pour obtenir des gouttes congelées; et

d) lyophiliser les gouttes congelées de l'étape (c)

pour obtenir des granulés à l'état anhydre, microporeux, ayant une surface et une forme régulières et une taille calibrée, de la matière première.

Dans la présente invention, l'expression "matière première" englobe des composés simples, des mélanges de composés, ainsi que des produits finis ou semi-finis obtenus à partir des composés simples.

Un aspect important du procédé de la présente invention concerne l'étape (b) de formation mécanique de gouttes de taille calibrée à partir de la solution ou dispersion de la matière première pulvérulente. Cette étape est une étape mécanique de mise en forme qui, contrairement à d'autres techniques telles que la pulvérisation, permet d'obtenir des gouttes de forme bien définie, généralement sphérique ou semi-sphérique, une surface régulière et une dimension calibrée.

On connaît des procédés et dispositifs de mise en forme mécanique de solution et de dispersion, parmi lesquelles on peut citer les dispositifs constitués par une simple rampe de tubes ou d'aiguilles dans lesquels la solution ou la dispersion s'écoule goutte à goutte. Ces dispositifs mécaniques de mise en forme peuvent être commandés manuellement, mécaniquement ou électriquement.

Le diamètre des gouttes formées est fonction du type d'appareillage utilisé, notamment du diamètre du tube ou de l'aiguille au niveau duquel se forme la goutte (lorsqu'on utilise une rampe de tubes ou d'aiguilles), et également de la nature des éventuels additifs ajoutés à la dispersion ou solution. En général les gouttes ont un diamètre compris entre 0,1 et 10 mm, de préférence allant de 1 à 5 mm.

Les gouttes formées peuvent être constituées de matières premières de natures chimiques différentes et former ainsi une matière première sous forme de granulés, ayant les caractéristiques de chacune des matières premières.

L'association de granulés constitués de matières premières de natures différentes permet d'obtenir un produit commercialisable réunissant les propriétés intrinsèques des différents granulés constitués des matières premières.

La matière première peut se présenter directement sous forme d'une solution ou d'une dispersion dans un solvant ou mélange de solvants convenable, et dont la viscosité peut éventuellement être ajustée par l'ajout d'un agent chimique ou par la variation d'un paramètre physique, tel que la température, la concentration en extrait sec. Si la matière première se présente sous forme de poudre anhydre il est alors nécessaire de réaliser une solution ou dispersion de cette poudre dans un solvant ou mélange de solvants convenable.

Les solutions ou dispersions de matière première pulvérulente utilisées dans le procédé selon l'invention sont obtenus simplement par mise en solution ou dispersion de la poudre dans un solvant ou un mélange de solvants apte à la lyophilisation.

Parmi les solvants aptes à la lyophilisation utilisables dans la présente invention, on peut citer l'eau, l'isopentane, le diméthylsulfoxyde, la méthylamine, l'éthylamine, la diéthylamine, la propylamine, l'acide fumarique, l'acide acétique, l'alcool t-butylque, l'alcool t-amylque, le dioxane-1,4, l'isobutane, l'oxyde d'éthylène et le cyclohexane. On recommande l'eau comme solvant sublimable.

Les solutions et dispersions utilisées dans le procédé de l'invention doivent avoir une viscosité telle qu'elles puissent être mises mécaniquement sous forme de gouttes. Par conséquent, la teneur en extrait sec de la solution ou de la dispersion doit être suffisante pour que cette solution ou cette dispersion ait une viscosité adaptée au pompage et à la formation des gouttes par l'appareil destiné à la formation de gouttes. Généralement, cette fraction d'extrait sec est comprise entre 1 et 99% en poids par rapport au poids de la solution ou de la dispersion.

En général, la solution ou la dispersion a une viscosité au plus égale à 20 Pa.s et au moins suffisante pour permettre la formation de gouttes de taille définie lors de l'étape de mise en forme mécanique. De préférence, la solution ou la dispersion a une viscosité comprise entre 0,001 et 15 Pa.s.

Il est parfois nécessaire d'ajouter un ou plusieurs additifs afin d'obtenir une viscosité qui permette de former mécaniquement des gouttes calibrées et/ou conférer une certaine cohésion ou liant aux granulés. Ces additifs sont généralement choisis parmi les gélifiants et les agents de texture connus en lyophilisation. Les agents de texture peuvent éventuellement augmenter la viscosité de la solution ou de la dispersion. De préférence, les solutions et les dispersions selon l'invention comportent à la fois un gélifiant et un agent de texture.

Parmi les gélifiants utilisables dans les solutions ou dispersions selon l'invention, on peut citer les carbomères, l'hydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'agar-agar, la gomme de xanthane, l'amidon, le polyéthylèneglycol, la polyvinylpyrrolidone, la gomme de caroube, la gomme de guar, la gélatine, la caséine, la pectine, les alginates et les carraghénates.

Parmi les agents de texture utilisables dans les solutions ou dispersions selon l'invention, on peut citer le mannitol, le glucose, le lactose, le maltose, le polyéthylèneglycol, l'amidon, la polyvinylpyrrolidone, les sels minéraux, le sorbitol et le carbopol®.

Le choix de l'additif sera bien évidemment fonction de l'utilisation ultérieure envisagée pour les granulés. La quantité d'additifs peut être aisément déterminée par l'homme du métier et est fonction de l'additif choisi et du degré de viscosité souhaité pour la solution ou la dispersion.

On peut également régler la viscosité de la solution ou de la dispersion en réglant la température de la solution ou de la dispersion lors de la mise en forme mécanique ou encore en ajustant le pourcentage d'extraits secs de la solution ou de la dispersion.

D'une manière générale la viscosité de la solution

ou de la suspension peut être réglée, au choix, par une dilution, l'ajout d'un agent gélifiant, par une augmentation et par une diminution de la température.

La congélation des gouttes liquides calibrées formées à l'étape de mise en forme mécanique peut s'effectuer par tout procédé bien connu. En général la température de congélation de la solution ou de la dispersion est comprise entre 0 et - 180°C.

La forme géométrique des gouttes obtenues sera fonction des étapes b) et c) du procédé d'obtention tel que défini précédemment.

Les gouttes congelées obtenues subissent ensuite une dessiccation par sublimation (lyophilisation) afin d'éliminer le solvant ou le mélange de solvants. Cette lyophilisation peut s'effectuer, par exemple, dans une chambre de lyophilisation comme cela est bien connu. Cette élimination par sublimation du solvant ou du mélange de solvants des gouttes congelées permet de conserver aux granulés formés la forme des gouttes congelées initiales, et permet ainsi d'obtenir des granulés ayant une forme et une surface régulières et une taille calibrée. D'autre part, cette lyophilisation confère également aux granulés anhydres une structure microporeuse réglée.

En général, les granulés obtenus par le procédé de l'invention ont une microporosité élevée qui est liée à la vitesse de congélation (par exemple environ 60% en volume d'air et 40% en volume d'extrait sec).

De préférence, la quantité résiduelle de solvants ou du mélange de solvants, à la fin de la lyophilisation, est inférieure à 3 % en poids par rapport au poids total du produit sec.

Cette lyophilisation est un procédé bien connu et est couramment utilisée, en particulier dans l'industrie alimentaire et l'industrie pharmaceutique.

La mise en oeuvre du procédé selon l'invention permet donc d'obtenir une matière première anhydre sous forme de granulés, microporeux, de forme et de surface régulières et de taille calibrée. En effet, l'étape de mise en forme mécanique permet d'obtenir des gouttes liquides de taille déterminée et calibrée qui sont ensuite figées par congélation. La lyophilisation permet alors de conserver la forme des gouttes congelées et d'obtenir des granulés ayant une forme et une surface régulières et une taille calibrée, ainsi qu'une structure microporeuse.

En général, les granulés obtenus par le procédé de l'invention ont un diamètre moyen allant de 0,1 à 10 mm de préférence de 1 à 5 mm.

L'écart relatif de poids entre les granulés obtenus lors de la mise en oeuvre du procédé de l'invention dépend bien évidemment de la régularité de la dimension des gouttes de liquides obtenues lors de la mise en forme mécanique et de l'homogénéité de la dispersion. Ainsi, lorsque l'on utilise un système de rampe à tubes ou aiguilles et une dispersion homogène, on peut obtenir un écart de poids entre les granulés de l'ordre de 0,5%.

Généralement, les granulés obtenus par le procédé

selon la présente invention sont suffisamment cohésifs pour résister aux manipulations. On obtient en général une bonne cohésion si la solution ou la dispersion contient une fraction soluble suffisante de la matière première, c'est à dire une fraction supérieure en général à 0,5% en poids de l'extrait sec.

Le procédé de l'invention convient particulièrement à la fabrication de matières premières pour la coloration des cheveux et/ou de la peau (maquillage), de produits cosmétiques liquides tels que shampooings, d'émulsions contenant ou non des pigments, de produits alimentaires lyophilisables présentés sous forme de granulés, et de produits pharmaceutiques lyophilisables. Le procédé de l'invention est particulièrement utile pour l'obtention de granulés de matière colorante. Les colorants appropriés sont les colorants classiquement utilisés en cosmétique pour la coloration des cheveux ou de la peau (maquillage), tels que les colorants azoïques, aromatiques, et anthraquinoniques.

Les granulés de matière première selon l'invention ont généralement une forme sphérique, semi-sphérique ou de sphères aplaties et un diamètre moyen compris entre 1 et 10 mm, de préférence entre 1 et 5 mm ce qui en facilite la pesée et l'utilisation. La porosité élevée de ces granulés de matière première en facilite leur dissolution pour des utilisations ultérieures.

La régularité de la taille des granulés obtenus permet de réaliser des dosages très précis des matières premières, telles que des matières colorantes.

EXEMPLE 1

On prépare la dispersion aqueuse suivante :

- Paraphénylène diamine ou 2,5-diaminobenzène (colorant) 50 g
- D(-) Mannitol (texturant) 5 g
- Carboxyméthylcellulose sel de sodium (gélifiant) 0,15 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

La dispersion est effectuée à l'abri de l'oxygène de l'air. Après homogénéisation, la dispersion a une viscosité de 0,29 Pa.s. Elle est mise en forme par gouttage au travers d'une rampe d'aiguilles de diamètre intérieur de 2.10^{-3} m.

Les gouttelettes liquides formées sont congelées à 218°K avant d'être lyophilisées à une température de 248°K sous une pression de 30 Pa. Le séchage dure environ 20 heures.

Les granulés obtenus ont un poids moyen de 15,5 mg et résistent à une pression de 22 kPa sans s'écraser. Ils génèrent moins de 3% de particules de diamètre inférieur à 2.10^{-3} m après 5 minutes sous agitation.

EXEMPLE 2

On utilise la dispersion aqueuse suivante :

- Hydroxyanthraquinoneaminopropyl morpholinium 0,007 g méthyl 5
- Composés huileux 19 g 10
- Conservateur 0,4 g 15
- Amidon de maïs 3 g 20
- Eau déminéralisée qsp 100 g 25

La viscosité de cette émulsion est suffisante pour assurer la mise en forme par gouttage au travers d'une rampe d'aiguilles de diamètre intérieur de $2 \cdot 10^{-3}$ m sans ajout supplémentaire d'agent de texture et/ou d'agent gélifiant.

Les gouttelettes liquides sont congelées à 218°K avant d'être lyophilisées à une température de 253°K sous une pression de 30 Pa. Le séchage dure environ 24 heures.

Les granulés obtenus ont la forme de sphères aplaties et ont un poids moyen de 20 mg.

Revendications

1. Procédé d'obtention d'une matière première sous forme de granulés à l'état anhydre, microporeux, ayant une surface et une forme régulières et une taille calibrée, caractérisé en ce qu'il consiste à :

(a) obtenir une dispersion ou une solution dans un solvant ou un mélange de solvants apte à être lyophilisable d'une matière première, ladite dispersion ou solution ayant une viscosité permettant de former mécaniquement des gouttes calibrées;

(b) former mécaniquement, à partir de ladite dispersion ou solution, des gouttes calibrées;

(c) congeler les gouttes formées à l'étape (b) pour obtenir des gouttes congelées; et

(d) lyophiliser les gouttes congelées obtenues à l'étape (c) pour obtenir des granulés à l'état anhydre, microporeux, ayant une surface et une forme régulières, et une taille calibrée, de la matière première.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution ou la dispersion a une viscosité au plus égale à 20 Pa.s.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la dispersion ou la solution a une viscosité comprise entre 0,001 et 15 Pa.s.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans l'étape (a) on ajuste la viscosité de la dispersion ou de la solution au choix par une dilution, l'ajout d'un agent gélifiant, par une augmentation, et une diminution de la température.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on ajoute un agent gélifiant choisi parmi les carbomères, l'hydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'agar-agar, la gomme de xanthane, l'amidon, le polyéthylène-glycol, la polyvinylpyrrolidone, la gomme de caroube, la gomme de guar, la gélatine, la caséine, la pectine, les alginates, et les carraghénates.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on ajoute un agent de texture.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent de texture est choisi parmi le mannitol, le maltose, le glucose, le lactose, le polyéthylène-glycol, l'amidon, la polyvinylpyrrolidone, les sels minéraux, le sorbitol et le carbopol®.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les granulés obtenus sont sous forme sphérique, semi-sphérique ou de sphères aplaties.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les granulés obtenus ont un diamètre moyen compris entre 0,1 et 10 mm et de préférence entre 1 et 5 mm.

10. Matière première sous forme de granulés à l'état anhydre, microporeux, ayant une surface et une forme régulières, et de taille calibrée, caractérisée en ce que les granulés sont de forme sphérique ou semi sphérique et ont un diamètre moyen compris entre 0,1 et 10 mm, de préférence entre 1 et 5 mm.

11. Utilisation de la matière première selon la revendication 10, dans le domaine cosmétique, capillaire, vétérinaire ou pharmaceutique.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 1266

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	US-A-3 928 566 (A. R. BRIGGS ET AL) * le document en entier *	1-11	B01J2/02 A61J3/02 A61K9/16 C09B67/00
A	WO-A-90 13285 (ENZYTECH INC) * revendications 1-16 *	1-11	
A	EP-A-0 150 158 (CIBA-GEIGY AG) * le document en entier *	1-11	
A,D	DATABASE WPI Week 8319 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-45684K & JP-A-58 056 669 (OSAKA GAS KK) , 4 Avril 1983 * abrégé *	1-11	
A,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13 no. 402 (C-633) , 6 Septembre 1989 & JP-A-01 146901 (KURITA WATER IND LTD) 8 Juin 1989, * abrégé *	1-11	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K A61J B01J C09B
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
BERLIN		22 Septembre 1995	Siatou, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document interchangeable		T : théorie en principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1501 (04/91) (P0400)